

DIES FOR PRESS-MOLDING GLASS

Patent Number: JP1320233
Publication date: 1989-12-26
Inventor(s): HIROTA SHINICHIRO; others:
Applicant(s): HOYA CORP
Requested Patent: JP1320233
Application JP19880152970 19880621
Priority Number(s):
IPC Classification: C03B11/00
EC Classification:
Equivalents: JP2616964B2

Abstract

PURPOSE:To make post-machining such as polishing unnecessary after press molding by forming an SiC and/or Si₃N₄ film as an intermediate layer and a carbon film as a top layer on the face-shaped part of each glass base.
CONSTITUTION:An SiC and/or Si₃N₄ film of $\leq 1\mu\text{m}$ thickness as an intermediate layer 6 and a carbon film of $\leq 1\mu\text{m}$ thickness as a top layer 7 are formed on the face-shaped part of each SiO₂-based glass base 5 having a face shape corresponding to the shape of a press-molded glass product to be produced. The layers 6, 7 may be formed by sputtering or ion plating.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平1-320233

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月26日

C 03 B 11/00

N-6359-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ガラスプレス成形用型

⑰ 特 願 昭63-152970

⑱ 出 願 昭63(1988)6月21日

⑲ 発 明 者	広 田 慎 一 郎	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑲ 発 明 者	澤 田 浩 之	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑲ 発 明 者	楠 美 康 夫	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑲ 出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
⑲ 代 理 人	弁理士 中村 静男		

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスプレス成形用型

2. 特許請求の範囲

1. 二酸化ケイ素を主要成分とし、かつ製造されるべきガラスプレス成形品の形状に対応する面形状を有するガラス基盤と、該ガラス基盤の前記面形状部分の上に少なくとも設けられた炭化ケイ素及び/又は窒化ケイ素膜からなる中間層と、該中間層の上に設けられた炭素膜からなる最上層とを含むことを特徴とするガラスプレス成形用型。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガラスプレス成形用型に関し、特にプレス成形後に研磨等の後加工を必要としない高精度のガラスプレス成形品を得るための成形型に関する。

〔従来技術〕

ガラスプレス成形品を得るための成形型として、被成形ガラスのプレス温度よりもガラス転移温度

の高いガラスを基盤材料とする成形型が知られており、このようなガラス製の成形型として、特開昭62-226825号公報には、成形型への被成形ガラスの融着を防止するために、ガラス基盤上に例えば炭素膜からなる融着防止層を設けたものが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記の特開昭62-226825号公報に記載のガラス製の成形型において、融着防止層である炭素膜は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によりガラス基盤上にコーティングされているが、本発明者らの研究の結果、ガラス基盤上に炭素膜をコーティングした場合は、基盤に対する炭素膜の付着力が乏しく、炭素膜が経時とともに剥離し、下記のような問題点が生じることが明らかとなった。

(a) 炭素膜の融着防止層としての機能を長期間に亘って発揮することができず、成形型の寿命が短い。

(b) 成形型の型面に著しい肌荒れを生じ、形状

精度も損われるので、高面精度を有し、光学的にも欠陥のない所望のガラスプレス成形品を得ることができない。

従って本発明の課題は、基盤に対する炭素膜の付着力を向上させて炭素膜の剝離を防止することにより、前記の問題点①及び②を解消したガラスプレス成形用型を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、本発明のガラスプレス成形用型は、二酸化ケイ素を主要成分とし、かつ製造されるべきガラスプレス成形品の形状に対応する面形状を有するガラス基盤と、該ガラス基盤の前記面形状部分の上に少なくとも設けられた炭化ケイ素及び／又は窒化ケイ素膜からなる中間層と、該中間層の上に設けられた炭素膜からなる最上層とを含むことを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のガラスプレス成形用型は、基盤としてガラス基盤を用いるものであり、該ガラス基盤は、

$10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であって、両ガラスともにガラス転移温度が高く、熱膨張係数が小さいので、ガラスプレス成形用型の基盤材料として好適である。

次に②の条件を満足するガラス基盤は、基盤材料であるガラスを冷間加工することにより、製造されるべきガラスプレス成形品の形状に対応する面形状に仕上げることににより形成することができるが、上述の二酸化ケイ素と酸化アルミニウムとを必須成分として含むガラスの組合は、融軟化したこのガラスを所定形状を有する型に入れてプレス成形することにより形成するのが好ましい。その理由は、この方法によれば、高精度の加工を必要とする型はマスター型だけとなり、このマスター型を用いて、所定形状を有する多数の基盤を容易に安価に製作できるからである。なお、基盤の全体を上述のガラスのプレス成形により形成する必要はなく、型の成形面に対応する形状の部分のみを作製し、これを他の基盤部分（ガラス製でも良く、ガラス以外の他の材料で組成されても良い）と接合することによりガラス基盤を好ても良い。

①：二酸化ケイ素を主要成分とし、②：製造されるべきガラスプレス成形品の形状に対応する面形状を有するものである。

先ず①の条件を満足するガラスの例としては、石英ガラス又は47～68重量%の二酸化ケイ素を第1成分とし、更に6～23重量%の酸化アルミニウムを第2成分として含むガラスが挙げられる。後者の二酸化ケイ素と酸化アルミニウムとを必須成分として含むガラスは、必要に応じて19重量%以下の酸化亜鉛、18重量%以下の酸化マグネシウム及び13重量%以下の酸化ホウ素のうちの少なくとも1種を含むことができ、さらに酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化鉛、アルカリ金属酸化物、フッ素などの成分を少量含有することができる。

上述の石英ガラスのガラス転移温度は約1200℃、熱膨張係数は $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、一方、上述の二酸化ケイ素と酸化アルミニウムとを必須成分とするガラスのガラス転移温度は600～800℃、熱膨張係数は $30 \times 10^{-7} \sim 60 \times$

本発明のガラスプレス成形用型は、ガラス基盤の前記面形状部分の上に少なくとも炭化ケイ素及び／又は窒化ケイ素膜からなる中間層を設けたものである。ガラス基盤上に設けられた炭化ケイ素及び／又は窒化ケイ素膜を中間膜と呼ぶのは、後述の如く、その上に、被成形ガラスの融着防止のための、炭素膜からなる最上層が設けられるからである。本発明者らの検討によれば、この中間膜は、前記のガラス基盤と最上層との密着性を向上させて最上層の剝離を防止し、その結果、

①最上層が融着防止層としての機能を長期間に亘って発揮でき、成形型の寿命を長くすることができ、経済的である、

②成形型の型面の最大面粗さが低く押えられ、かつ形状精度が高く保たれるので、高面精度を有し、光学的にも欠陥のない所望のガラスプレス成形品を得ることができる

等の技術的効果が得られることが明らかとなった。

この中間膜は厚さが通常1μm以下であるのが好ましい。

炭化ケイ素及び／又は窒化ケイ素膜からなるこの中間層はスパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、真空蒸着法などの成膜手段により形成される。

炭化ケイ素膜からなる中間層をスパッタリング法で形成する場合には、基盤温度250～600℃、RFパワー密度3～15W/cm²、スパッタリング時真空度 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ torrの範囲で下記の組み合わせのスパッタターゲットとスパッタガスを用いてスパッタリングを行なうのが好ましい。

	ターゲット	ガス
組み合わせ①	SiC	Ar又は(Ar+H ₂)
" ②	(SiC+C)	Ar又は(Ar+H ₂)
" ③	Si	(CH ₄ +Ar)

また窒化ケイ素膜からなる中間層をスパッタリング法で形成するには、基盤温度250～600℃、RFパワー密度3～15W/cm²、スパッタリング時真空度 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ torrの範囲

度が 10^{-2} torr程度のグロー放電させた雰囲気を通して活性化させて、250～600℃に加熱された基盤上に窒化ケイ素膜を堆積させるのが好ましい。なお、前記グロー放電の代りに、高周波などにより、ガスと蒸発金属をイオン化しても良い。

炭化ケイ素膜からなる中間層をプラズマCVD法で形成する場合には、DCプラズマCVD、RFプラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD等の方法が有効である。原料ガスとして四塩化ケイ素、プロパン、水素を用いて、基盤温度700～900℃、圧力0.1～300torrの範囲で基盤上に炭化ケイ素膜を付着させるのが好ましい。

窒化ケイ素膜からなる中間層をプラズマCVD法で形成するには、同様にDCプラズマCVD、RFプラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD等の方法が有効であり、原料ガスとして四塩化ケイ素、アンモニア、水素を用いて、基盤温度700～900℃、圧力が0.1～10torrの範囲で基盤上に窒化ケイ素膜を付着させるのが好ましい。

炭化ケイ素膜からなる中間層を真空蒸着法で形

で下記の組み合わせのスパッタターゲットとスパッタガスを用いてスパッタリングするのが好ましい。

	ターゲット	ガス
組み合わせ①	Si ₃ N ₄	Ar又は(Ar+N ₂)
" ②	Si	N ₂ 又は(Ar+N ₂)

炭化ケイ素膜からなる中間層をイオンプレーティング法で形成する場合には、Siインゴットを電子ビームなどで溶解蒸発させたのち、CH₄ガス等の炭化水素ガス又は該炭化水素ガスとArガスとの混合ガスからなり、真空度が 10^{-2} torr程度のグロー放電させた雰囲気を通して活性化させて、250～600℃に加熱された基盤上に炭化ケイ素膜を堆積させるのが好ましい。なお、前記グロー放電の代りに、高周波などにより、ガスと蒸発金属をイオン化しても良い。

窒化ケイ素膜からなる中間層をイオンプレーティング法で形成するには、Siインゴットを電子ビームなどで溶解蒸発させたのち、N₂ガス又はN₂ガスとArガスとの混合ガスからなり、真空

度する場合には、 10^{-4} torr程度に真空排気されたチャンバー内で回転している炭化ケイ素焼結体の外周面に接合方向からCO₂レーザービームを 10^4 W/cm²程度のパワー密度で照射して、炭化ケイ素を蒸発させて対向した基盤に付着させるのが好ましい。なお、基盤温度は250～600℃である。また、ルツボ内に炭化ケイ素焼結体のタブレットを入れて電子ビームにより蒸発させて、250～600℃に加熱された基盤に付着させることもできる。

窒化ケイ素膜からなる中間層を真空蒸着法で形成する場合には、 10^{-4} torr程度に真空排気されたチャンバー内で回転している窒化ケイ素焼結体の外周面に接合方向からCO₂レーザービームを 10^4 W/cm²程度のパワー密度で照射して、窒化ケイ素を蒸発させて対向した基盤に付着させるのが好ましい。なお基盤温度は250～600℃である。また、ルツボ内に窒化ケイ素焼結体のタブレットを入れて電子ビームにより蒸発させて250～600℃に加熱された基盤に付着させること

もできる。

なお炭化ケイ素と窒化ケイ素との混合物によって中間層を形成しても良い。また中間層の一部を炭化ケイ素膜とし、残りを窒化ケイ素膜とすることもできる。

本発明のガラスプレス成形用型は、上述の中間層の上に、被成形ガラスの融着防止層としての炭素膜からなる最上層が設けられている。この最上層は厚さが $1\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。

最上層を構成する炭素膜はスパッタリング法、プラズマCVD法、CVD法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の手段により形成される。

炭素膜をスパッタリング法により形成する場合には、基盤温度 $250\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、RFパワー密度 $5\sim 15\text{W}/\text{cm}^2$ 、スパッタリング時真空度 $5\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-1}\text{torr}$ の範囲でスパッタガスとしてArの如き不活性ガスを、スパッタターゲットとしてグラファイトを用いてスパッタリングするのが好ましい。

炭素膜をマイクロ波プラズマCVD法により形

成する場合には、基盤温度 $650\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、マイクロ放電力 $200\text{W}\sim 1\text{KW}$ 、ガス圧力 $10^{-2}\sim 600\text{torr}$ の条件下に、原料ガスとしてメタンガスと水素ガスを用いて成膜するのが好ましい。

炭素膜を真空蒸着法により形成する場合には、真空中で炭素棒をアーク放電させて蒸発させ、蒸着するのが好ましい。

炭素膜をイオンプレーティング法により形成する場合には、ベンゼンガスをイオン化するのが好ましい。

ガラスプレス成形用型は、上型および下型並びにこれら上、下型を補助するように収納する案内型により基本的に構成されるが、ガラス基盤、中間層および最上層によって構成すべきものは上型と下型であり、案内型は炭化ケイ素焼結体等の通常の材料からなるものを用いても良い。また、上型および下型の全体を三層構造とする必要はなく、ガラス成形面のみを三層構造とすることもできる。

また上型、下型のいずれか一方の中間層を炭化

ケイ素膜とし、他方の中間層を窒化ケイ素膜とすることもできる。

【作用】

本発明のガラスプレス成形用型はガラス基盤と、炭素膜からなる最上層との間に、炭化ケイ素又は窒化ケイ素膜からなる中間層を介在させたものであり、該中間層はガラス基盤にも炭素膜からなる最上層にも親和性を有するので、ガラス基盤と炭素膜からなる最上層との密着性が著しく向上する。

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

本発明の成形型を含むガラスプレス成形装置の一例を第2図に示す。第2図において、成形型は上型1、下型2及び案内型3で構成され、上型1及び下型2は案内型3内に補助するように収納されており、この上型1と下型2との間に、成形されるべきガラス塊4がセットされる。

上型1および下型2は第1図に示すように、ガラス基盤5の、製造されるべきガラスプレス成形

品の形状に対応する面形状部分の上に炭化ケイ素膜からなる中間層6が設けられ、この中間層6の上に、被成形ガラスの融着防止層としての炭素膜からなる最上層7が設けられている。ここに上記ガラス基盤5としては、原料組成が重量%で SiO_2 57.0、 Al_2O_3 16.0、 ZnO 6.0、 MoO 9.0、 B_2O_3 7.0、 Na_2O 1.0、 CaO 1.0、 BaO 1.0、 PbO 1.0、 K_2O 1.0からなる、外径 14mm 、高さ約 7mm のガラス（転移温度 690°C 、熱膨張係数 $38\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）を精密加工して光学鏡面に仕上げたものを使用した。またこの基盤5上の炭化ケイ素膜からなる中間層6は下記条件でのスパッタリング法により形成され、その膜厚は 1000\AA であった。

中間層6形成のためのスパッタリング法条件

基盤温度 300°C

RFパワー密度 $5\text{W}/\text{cm}^2$

真空度 $5\times 10^{-3}\text{torr}$

ターゲット SIC

スパッタガス Ar

さらにこの中間層6上の最上層7は下記条件でのスパッタリング法により形成され、その膜厚は500Åであった。

最上層7形成のためのスパッタリング法条件

基盤温度 300℃

RFパワー密度 9W/cm²

真空度 5×10^{-3} torr

ターゲット C

スパッタガス Ar

次に、上記3層構造からなる上型1及び下型2を用い、また案内型3として炭化ケイ素焼結体を用いて成形型を構成し、該成形型を用いてガラスのプレス成形を以下に行なった。すなわち、上記成形型内に、被成形ガラスとして、PbOを多量に含む光学ガラスSF15（転移温度445℃、熱膨張係数 $82 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、屈折率 $n_d 1.70$ ）のガラス塊4を入れて、支持棒9の上に支持台10を介して配置し、N₂雰囲気にして、石英管11の外周に巻き付けたヒーター1

2により、成形型と共にガラス塊4を加熱し、押し棒13を下降させて、520℃で、50kg/cm²の圧力で30秒間プレスした。その後圧力を解き、得られたガラスプレス成形品を、上型1および下型2と接触させた状態のまま上記転移温度まで徐冷し、次いで室温付近まで急冷して、ガラスプレス成形品を成形型から取り出した。

このガラスプレス成形品は上、下型の面形状がそのまま転写され、高面精度を有するレンズであり、型との融着がなく、光学的にも欠陥は認められなかった。

このような成形操作を繰り返したところ、500回位から最上層にわずかに肌荒れが見られるようになったが、1000回までは使用に耐え得ることが判明した。1000回成形操作を行なった後、炭素プラズマアッシング法により最上層の炭素膜を除去し、中間層の鏡表面面を逆スパッタリングした後、再び最上層を形成し、以後のプレス成形に供した。

実施例2

のパワー

さらに、この中間層6上に、1000Åの炭素膜からなる最上層7を下記条件でのマイクロ波プラズマCVD法により成膜した。

最上層7形成のためのマイクロ波プラズマCVD法条件

基盤温度 700℃

原料ガス メタン+水素 100cc/min

メタン濃度 (CH₄ / CH₄ + H₂)

8 mol %

マイクロ波パワー 500W

反応時間 90分間

得られた、基盤5、中間層6及び最上層7からなる上型1及び下型2を用いて成形型を組み立て、ガラスのプレス成形を実施した結果、3000回のプレス成形においても成形型には変化が認められず、高面精度のガラスプレス成形品が得られた。

実施例3

基盤材料として、石英ガラス（転移温度約1200℃）を用い、これを冷間加工して、実施例1

基盤材料として、原料組成が重量%でSiO₂ 57.0、Al₂O₃ 12.0、ZnO 10.0、MgO 6.0、CaO 10.0、PbO 5.0からなるガラス（転移温度730℃、熱膨張係数 $43 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）を用い、このガラスが熱軟化しているときに、これを所望の面形状を有する型に入れて、不活性ガス（N₂）雰囲気中でプレス温度850℃、プレス圧力50kg/cm²で30秒間プレス成形して、上型1および下型2のための基盤5を得た。

次にこの基盤5上に、500Åの炭化ケイ素膜からなる中間層6を下記条件でのイオンブレーティング法により成膜した。

中間層6形成のためのイオンブレーティング法条件

基盤温度 500℃

蒸発金属 Si

真空度 5×10^{-2} torr

反応ガス CH₄ + Ar

電子ビーム 10KV、400～450mA

における同一形状の基盤5を形成した。

次にこの基盤5上に、3000Åの窒化ケイ素膜からなる中間層6を下記条件でのプラズマCVD法により成膜した。

中間層6形成のためのプラズマCVD法条件

原料ガス 四塩化ケイ素、窒素、水素

反応温度 800℃

反応時間 20分間

更にこの中間層6上に、3000Åの炭素膜からなる最上層7を下記条件でのマイクロ波プラズマCVD法により成膜した。

最上層7形成のためのマイクロ波プラズマCVD法条件

基盤温度 900℃

原料ガス メタン+水素 150cc/min

メタン濃度 ($\text{CH}_4 / \text{CH}_4 + \text{H}_2$)

15 mol %

マイクロ波パワー 550W

反応時間 40分間

得られた、基盤5、中間層6及び最上層7から

なる上型1及び下型2を用いて成形型を組み立て、ガラスのプレス成形を実施した結果、実施例2と同様の結果が得られた。

実施例4

基盤材料として石英ガラスを用い、実施例1と同様の条件で中間層を形成し、実施例3と同様の最上層を形成した。ガラスのプレス成形を実施した結果、実施例2と同様の結果が得られた。

〔発明の効果〕

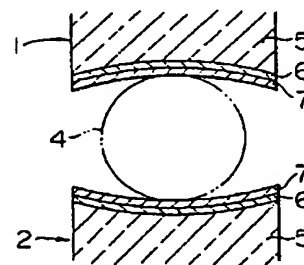
以上述べたように、本発明のガラスプレス成形用型は、ガラス基盤と、炭素膜からなる最上層との密着性にすぐれているので、最上層の剝離が防止され、最上層の被成形ガラスの密着防止層としての機能を長期間に亘って発揮させることができ、成形型の寿命を長くすることができ経済的である。また成形型の型面の最大面粗さを低く抑え、かつ形状精度を高く保つことができるので、高面精度を有し、光学的にも欠陥のないガラスプレス成形品を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のガラスプレス成形用型の部分図、第2図は、本発明のガラスプレス成形用型を含むガラスプレス成形装置の概略図である。

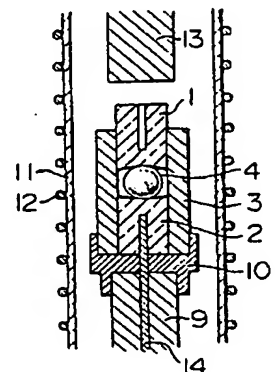
1・・・上型、2・・・下型、3・・・案内型、4・・・ガラス塊、5・・・ガラス基盤、6・・・中間層、7・・・最上層、9・・・支持棒、10・・・支持台、11・・・石英管、12・・・ヒーター、13・・・押し棒、14・・・熱電対。

第1図



- 1 ... 上型
- 2 ... 下型
- 3 ... 案内型
- 4 ... ガラス塊
- 5 ... ガラス基盤
- 6 ... 中間層
- 7 ... 最上層
- 9 ... 支持棒
- 10 ... 支持台
- 11 ... 石英管
- 12 ... ヒーター
- 13 ... 押し棒
- 14 ... 熱電対

第2図



出願人 ホーヤ株式会社
代理人 弁理士 中村 静 男

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第1区分
【発行日】平成8年(1996)7月9日

【公開番号】特開平1-320233
【公開日】平成1年(1989)12月26日
【年通号数】公開特許公報1-3203
【出願番号】特願昭63-152970
【国際特許分類第6版】
C03B 11/00 N 7224-4G

特許補正

平成7年3月28日

(別紙)

- 特許庁長官 殿
1. 事件の表示
昭和63年特許願第152970号
2. 発明の名称
ガラスプレス成形用型
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 ホーヤ株式会社
4. 代 理 人
住 所 〒110 東京都台東区東上野1丁目26番12号
無切ビル2階
氏 名 弁理士(6085) 中 村 幹 男
5. 補正命令の日付 自 発
6. 補正の対象
明細書の特許請求の範囲の欄
発明の詳細な説明の欄
7. 補正の内容
(1)特許請求の範囲を別紙の通り改める。
(2)明細書第3頁最終行～第4頁1行の「該ガラス基板は、…とし、
②:」を削る。
(3)同第4頁4行の「先ず①の条件を満足する」を「ガラス基板に用
いる」に改める。
(4)同第5頁4行の「次に…満足する」を削る。

特許請求の範囲

1. 製造されるべきガラスプレス成形品の形状に対応する面形状を有するガラス基
盤と、該ガラス基板の前記面形状部分の上に少なくとも設けられた炭化ケイ素及
び/又は窒化ケイ素膜からなる中間層と、該中間層の上に設けられた炭素膜から
なる最上層を含むことを特徴とするガラスプレス成形用型。